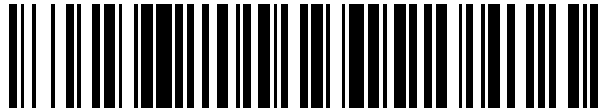


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 510**

51 Int. Cl.:

**C09D 4/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2012 E 12705209 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2015 EP 2673322**

54 Título: **Composición de revestimiento**

30 Prioridad:

**09.02.2011 US 201161440899 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**21.12.2015**

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.  
(100.0%)**

**9911 Brecksville Road  
Cleveland, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**HSU, SHUI-JEN RAYMOND;  
MARCU, IOAN;  
STANISLAWCZYK, VIC y  
ROTA, DARLENE D.**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 554 510 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composición de revestimiento

### 5 **Campo técnico**

Esta invención se refiere a composiciones de revestimiento y, más concretamente, a composiciones de revestimiento con una base acuosa utilizadas para sustratos de mampostería, y similares. Estas composiciones de revestimiento contienen óxido de cinc y un aglutinante de resina en forma de un polímero que incluye unidades repetitivas derivadas de ácido itacónico.

### **Antecedentes de la invención**

Los revestimientos para sustratos de mampostería y similares pueden requerir típicamente aglutinantes de resina con buenas características de elongación. Las composiciones de revestimiento con una base acuosa con aglutinantes de resina derivados de monómeros de ácido carboxílico funcionales se utilizan a menudo. El óxido de cinc se utiliza ampliamente como un aditivo de revestimiento, especialmente para aplicaciones de revestimiento exterior. Un problema con el uso de óxido de cinc en las composiciones de revestimiento con una base acuosa de este tipo es que el óxido de cinc genera iones de cinc que a menudo forman complejos con los grupos ácido carboxílico. Esto tiende a reducir la elasticidad del revestimiento. Los ejemplos de las composiciones de revestimiento para mampostería se describen en el documento EP 2 418 229 A. Esta invención proporciona una solución a este problema.

### **Compendio de la invención**

Esta invención se refiere a una composición de revestimiento según las reivindicaciones 1 a 15 que comprende: agua; un óxido, hidróxido y/o sal de metal de transición multivalente; y un polímero que comprende (a) de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3% en peso basado en el peso del polímero de unidades repetitivas derivadas de ácido itacónico; (b) de aproximadamente 0 a aproximadamente 2% en peso basado en el peso del polímero de unidades repetitivas derivadas de ácido acrílico; (c) de aproximadamente 94,5 a aproximadamente 99,5% en peso basado en el peso del polímero de unidades repetitivas derivadas de uno o más monómeros mono-etilénicamente insaturados no iónicos; (d) de aproximadamente 0 a aproximadamente 5% en peso basado en el peso del polímero de unidades repetitivas derivadas de uno o más monómeros multi-etilénicamente insaturados; y (e) de aproximadamente 0 a aproximadamente 2% en peso basado en el peso del polímero de unidades repetitivas derivadas de uno o más monómeros mono-etilénicamente insaturados aniónicos distintos de ácido itacónico y ácido acrílico. El polímero, que puede ser referido como un aglutinante de resina, puede tener una temperatura de transición vítrea en el intervalo de aproximadamente -50 a aproximadamente +10°C. Los revestimientos producidos a partir de esta composición de revestimiento se pueden caracterizar por unas mejores características de elongación. Esto fue inesperado. Estos revestimientos pueden comprender películas protectoras y/o decorativas, así como masillas, selladores. Estos revestimientos pueden resultar útiles para sustratos de mampostería para revestimiento.

### **Descripción detallada de la invención**

45 Todos los intervalos y límites de proporciones descritos en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones se pueden combinar de cualquier manera. Se ha de entender que a menos que se especifique lo contrario, las referencias a "un", "uno", "una" y/o "el" o "la" pueden incluir uno o más de uno, y que la referencia a un elemento en singular también puede incluir el elemento en el plural.

50 El término "monómero insaturado iónico" se utiliza en la presente memoria para referirse a un monómero insaturado compuesto por moléculas que contienen grupos iónicos o ionizables, o ambos, con independencia de su naturaleza, contenido, y ubicación. Los ejemplos de tales monómeros insaturados iónicos incluyen ácido itacónico, ácido acrílico, ácido metacrílico.

55 El término "elastómero" se utiliza en la presente memoria para referirse a un polímero o mezcla de polímeros, opcionalmente combinados con aditivos de revestimiento típicos tales como cargas, pigmentos, que cuando están en forma de una película son capaces de deformarse en respuesta a una tensión aplicada en al menos aproximadamente 50% y volver sustancialmente a su forma original después de retirar la tensión aplicada.

60 El término "% en peso" significa el número de partes en peso de ingrediente por 100 partes en peso de la composición o material de los cuales forma parte el ingrediente.

El término "medio acuoso" se refiere a una composición que contiene una cantidad sustancial de agua. El medio acuoso puede contener también otros ingredientes.

Los términos "película" o "revestimiento" se refieren a conformaciones tridimensionales que pueden ser útiles como barreras o capas de protección y/o decorativas. La película o revestimiento se pueden caracterizar por tener una dimensión relativamente pequeña, p. ej., espesor, y dos dimensiones relativamente grandes, por ejemplo, longitud y anchura, especialmente cuando se forman utilizando un procedimiento de revestimiento, tal como aplicación con brocha, aplicación con rodillo, pulverización. Los términos película y revestimiento también se pueden referir a otras barreras o capas de protección y/o decorativas, más gruesas como masillas, sellador.

La expresión "()", tales como "(met)", "(alqu)", o "(alquilo)", se utiliza para indicar que el sustituyente concreto en una nomenclatura química está opcionalmente presente, pero puede estar ausente. Por ejemplo, el término "(met)acrilato" se puede utilizar para hacer referencia a acrilato o metacrilato.

El término "copolímero" se utiliza en la presente memoria para referirse a un polímero derivado de dos o más monómeros diferentes. El término copolímero se puede utilizar para referirse a terpolímeros.

La composición de revestimiento puede comprender agua a una concentración en el intervalo de 20 a 80% en peso, o de 25 a 50% en peso. El agua se puede tomar de cualquier fuente. El agua puede comprender agua desionizada o agua destilada. El agua puede comprender agua del grifo.

El óxido, hidróxido y/o sal de metal de transición multivalente, pueden comprender un óxido, hidróxido y/o sal de cinc, aluminio, estaño, tungsteno y/o circonio. El óxido de cinc puede ser especialmente útil. El óxido, hidróxido y/o sal de metal de transición, puede estar en forma de sólidos particulados. Estos sólidos pueden tener un tamaño medio de partícula en el intervalo de 0,03 a 2 micras, o de 0,03 a 1 micra, o de 0,05 a 0,2 micras. El óxido, hidróxido y/o sal de metal de transición, puede estar presente en la composición de revestimiento a una concentración en el intervalo de 0,25 a 10% en peso, o de 1,5 a 5% en peso.

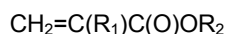
El óxido, anhídrido y/o sal de metal de transición multivalente puede generar iones de metales de transición multivalentes cuando se añaden a la composición de revestimiento de la invención. Normalmente, esto sería problemático porque los iones metálicos de transición pueden tender a afectar negativamente a las características de elongación de los revestimientos formados a partir de estas composiciones de revestimiento. Sin embargo, aunque no se desea estar limitado por la teoría, se cree que los iones de metales de transición que se pueden generar cuando se añaden el óxido, hidróxido y/o sal del metal de transición multivalente a composición de revestimiento de la invención forman complejos con las unidades repetitivas basadas en ácido itacónico utilizadas en el aglutinante de resina de estas composiciones de revestimiento. Esto puede proporcionar la formación de unos revestimientos con mejores características de elongación.

El óxido de cinc puede comprender cualquier óxido de cinc adecuado para su uso en revestimientos. El óxido de cinc puede ser útil como fungistático para inhibir el crecimiento de moho y hongos. El óxido de cinc puede estar en forma de productos particulados de pigmento. Estos productos particulados pueden tener un tamaño medio de partícula en el intervalo de 0,03 a 2 micras, o de 0,03 a 1 micra, o de 0,05 a 0,2 micras. La concentración de óxido de cinc en la composición de revestimiento puede estar en el intervalo de 0,25 a 10% en peso, o de 1,5 a 5% en peso. Un óxido de cinc comercial que se puede utilizar se encuentra disponible de Horsehead Corporation of Monaca, Pennsylvania, bajo el nombre comercial Kadox 915.

El polímero anteriormente indicado puede ser referido como aglutinante de resina. El polímero, que puede ser referido como copolímero, puede comprender (a) de 0,2 a 3% en peso, o de 0,2 a 2,8% en peso, o de 0,2 a 2,5% en peso, o de 0,25 a 2,2% en peso, o de 0,3 a 2,0% en peso, basándose en el peso del polímero de unidades repetitivas derivadas de ácido itacónico; (b) de 0 a 2% en peso, o de 0,5 a 1,5% en peso, o de 0,8 a 1,2% en peso, basándose en el peso del polímero de unidades repetitivas derivadas de ácido acrílico; (c) de 94,5 a 99,5% en peso, o de 95 a 99,5% en peso, o de 96 a 99,5% en peso, o de 97 a 99,5% en peso, o de 98 a 99,5% en peso, o de 99 a 99,5% en peso, basándose en el peso del polímero, de unidades repetitivas derivadas de uno o más monómeros mono-etilénicamente insaturados no iónicos; (d) de 0 a 5% en peso, o de 0 a 2% en peso, o de 0 a 1% en peso, basándose en el peso del polímero de unidades repetitivas derivadas de uno o más monómeros multi-etilénicamente insaturados; y (e) de 0 a 2% en peso, o de 0,01 a 2% en peso, o de 0,01 a 1% en peso, o de 0,01 a 0,5% en peso, basándose en el peso del polímero de unidades repetitivas derivadas de uno o más monómeros mono-etilénicamente insaturados aniónicos distintos de ácido itacónico y ácido acrílico.

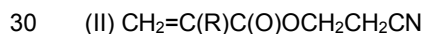
Los monómeros mono-etilénicamente insaturados no iónicos utilizados para proporcionar las unidades repetitivas (c) del polímero pueden incluir uno o más ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, nitrilos insaturados, monómeros estirénicos, ésteres de vinilo, viniléteres, dienos conjugados, olefinas, monómeros halogenados, monómeros de alilo, organosilanos, o una mezcla de dos o más de los mismos.

Los ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico que se pueden utilizar para proporcionar las unidades repetitivas (c) del polímero se pueden representar por medio de la siguiente fórmula I:



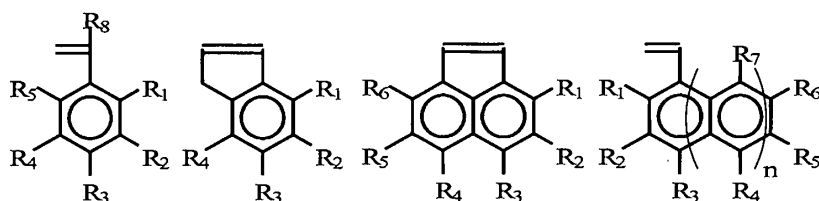
en donde  $\text{R}_1$  es hidrógeno o un grupo metilo, y  $\text{R}_2$  contiene de 1 a aproximadamente 100 átomos de carbono, o de 1 a aproximadamente 50, o de 1 a aproximadamente 25 átomos de carbono, y opcionalmente, uno o más átomos de azufre, nitrógeno, fósforo, silicio, halógeno y/u oxígeno. Los ejemplos pueden incluir ésteres (met)acrilato, que incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de *n*-propilo, (met)acrilato de *n*-butilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de *tert*-butilo, (met)acrilato de *n*-amilo, (met)acrilato de *n*-hexilo, (met)acrilato de isoamilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilato de t-butilaminoetilo, (met)acrilato de 2-sulfoetilo, (met)acrilato de trifluoroetilo, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de 2-*n*-butoxietilo, (met)acrilato de 2-cloroetilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de *tert*-butilo, (met)acrilato de 2-etilbutilo, (met)acrilato de cinamilo, (met)acrilato de crotilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de ciclopentilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de furfurolo, (met)acrilato de hexafluoroisopropilo, (met)acrilato de metalilo, (met)acrilato de 3-metoxibutilo, (met)acrilato de 2-metoxibutilo, (met)acrilato de 2-nitro-2-metil-propilo, (met)acrilato de *n*-octilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 2-fenoxietilo, (met)acrilato de 2-feniletilo (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de propargilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de norbornilo, acrilamida y sus derivados, y (met)acrilato de tetrahidropirano. Se pueden utilizar mezclas de ésteres de ácido acrílico y metacrílico. El polímero puede comprender un copolímero que contiene unidades repetitivas derivadas de uno o más de los ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico anteriores. Los ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico se pueden utilizar para proporcionar de 0 a 100% en peso de las unidades repetitivas (c) del polímero, o de 50 a 100% en peso.

Los monómeros de nitrilo insaturados que se pueden utilizar para proporcionar las unidades repetitivas (c) del polímero pueden comprender derivados de acrilonitrilo o alquilo de los mismos. El grupo alquilo puede tener de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono. Estos monómeros pueden incluir acrilonitrilo, metacrilonitrilo. Los monómeros que se pueden utilizar pueden incluir uno o más monómeros insaturados que contienen uno o más grupos ciano tales como los que tienen la fórmula II:



en donde R es H o  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  y n es de 1 a aproximadamente 4. Otros ejemplos de monómeros de nitrilo insaturados que se pueden utilizar pueden incluir  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$ ,  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ ,  $\text{NC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ , 4-pentenitrilo, 3-metil-4-pentenitrilo, 5-hexenitrilo, 4-vinil-benzonitrilo, 4-alil-benzonitrilo, 4-vinil-ciclohexanocarbonitrilo, 4-cianociclohexeno. También se pueden utilizar mezclas de los nitrilos insaturados. Pueden ser útiles el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo. El polímero puede comprender un copolímero que contiene unidades repetitivas derivadas de uno o más de los monómeros de nitrilo anteriores. Los monómeros de nitrilo insaturados se pueden utilizar para proporcionar de 0 a 25% en peso de las unidades repetitivas (c) del polímero, o de 0 a 10% en peso.

Los "monómeros estirénicos" que se pueden utilizar para proporcionar las unidades repetitivas (c) del polímero pueden comprender monómeros que contienen un doble enlace carbono-carbono en posición alfa con respecto a un anillo aromático. Los monómeros estirénicos pueden estar representados por una o más de las siguientes fórmulas:



en donde n es un número entero de 0 a aproximadamente 2;  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$  y  $\text{R}_7$  pueden ser independientemente H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ , OH,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_m\text{H}_{2m+1}$ , COOH,  $\text{COOCH}_3$ ,  $\text{COOC}_m\text{H}_{2m+1}$ , Cl o Br; m puede ser un número entero de 2 a aproximadamente 9; y  $\text{R}_8$  puede ser H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$  o  $\text{C}_6\text{H}_5$ .

Los ejemplos de los monómeros estirénicos que se pueden utilizar pueden incluir estireno, alfa-metilestireno, butilestireno terciario, orto, meta y para-metilestireno, orto-, meta- y para-etilestireno, o-metil-p-isopropilestireno, p-cloroestireno, p-bromoestireno, o, p-dicloroestireno, o, p-dibromoestireno, orto-, meta- y para-metoxiestireno, indeno y sus derivados, vinilnaftaleno, diversos vinil(alquil-naftalenos) y vinil-(halonaftalenos) y sus mezclas, acenaftileno, difeniletileno, y vinilantraceno. También se pueden utilizar mezclas de dos o más monómeros estirénicos. El polímero puede comprender un copolímero que contiene unidades repetitivas derivadas de uno o más de los monómeros estirénicos anteriores. Los monómeros estirénicos se pueden utilizar para proporcionar de 0 a 60% en peso de las unidades repetitivas (c) del polímero, o de 0 a 30% en peso.

Los monómeros de éster de vinilo que se pueden utilizar para proporcionar las unidades repetitivas (c) del polímero

pueden derivar de ácidos carboxílicos que contienen de 1 a 100, o de 1 a 50, o de 1 a 25 átomos de carbono. Estos pueden incluir acetato de vinilo, propionato de vinilo, hexanoato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, octanoato de vinilo, pelargonato de vinilo, caproato de vinilo, neoésteres de alcohol vinílico, laurato de vinilo, así como mezclas de dos o más de los mismos. Los monómeros de éster de vinilo se pueden utilizar para proporcionar de 0% en peso a 50% en peso de las unidades repetitivas (c) del polímero, o de 0% en peso a 30% en peso.

Los viniléteres que se pueden utilizar para proporcionar las unidades repetitivas (c) del polímero pueden incluir metil-, etil-, butil- y/o iso-butil-viniléteres. El polímero puede comprender un copolímero que contiene unidades repetitivas derivadas de uno o más de los monómeros de viniléter anteriores. Los monómeros de viniléter se pueden utilizar para proporcionar de 0% en peso a 20% en peso de las unidades repetitivas (c) del polímero, o de 0% en peso a 10% en peso, del polímero.

Los monómeros de dieno conjugado que se pueden utilizar para proporcionar las unidades repetitivas (c) del polímero pueden incluir uno o más de los que contienen de 4 a 12 átomos de carbono, o de 4 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos de los monómeros de dieno conjugado que se pueden utilizar pueden incluir butadieno, isopreno, cis-1,3-pentadieno, trans-1,3-pentadieno, cis-1,3-hexadieno, trans-1,3-hexadieno, 2-etilbutadieno, 2-n-propilbutadieno, 2-i-propilbutadieno, 2-t-butilbutadieno, 2-amilbutadieno, 2-n-octilbutadieno, 4-metilpentadieno, cis-3-metilpentadieno, trans-3-metilpentadieno, cis-2-metilpentadieno, trans-2-metilpentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, cis,cis-2,4-hexadieno, cis,trans-2,4-hexadieno, trans,trans-2,4-hexadieno, 2-metil-3-etilbutadieno, 2-metil-3-i-propilbutadieno, 2-metil-3-n-butilbutadieno, mirceno, cis-1-fenilbutadieno, trans-1-fenilbutadieno, 2-fenilbutadieno, 1,3-ciclopentadieno, 1,3-ciclohexadieno, 2-fluorobutadieno, 1-clorobutadieno, 2-clorobutadieno, 2,3-diclorobutadieno, 2-bromobutadieno, ácido sórbico, cis-1-cianobutadieno, 2-metoxibutadieno, así como mezclas de dos o más de los mismos. Los monómeros de dieno conjugado pueden ser utilizados para proporcionar de 0% en peso a 20% en peso de las unidades repetitivas (c) del polímero, o de 0% en peso a 10% en peso.

Se pueden utilizar uno o más monómeros de olefinas que contienen de 2 a 100 átomos de carbono, o de 2 a 10 átomos de carbono, para proporcionar las unidades repetitivas (c) del polímero. Los ejemplos de tales olefinas pueden incluir etileno, propileno, butileno, isobutileno, hex-1-eno, oct-1-eno, así como mezclas de los mismos. Se pueden utilizar olefinas cíclicas. Estas pueden incluir vinilciclohexano, ciclopenteno, ciclohexeno, ciclooctadieno, norborneno, norbornadieno, pineno, así como mezclas de dos o más de las mismas. Los monómeros de olefinas se pueden utilizar para proporcionar de 0% en peso a 30% en peso de las unidades repetitivas (c) del polímero, o de 0% en peso a 20% en peso.

Aparte de los monómeros que contienen halógeno mencionados anteriormente, se pueden utilizar uno o más de otros monómeros que contienen halógeno, es decir, monómeros que contienen flúor, cloro, bromo, y/o yodo, para proporcionar las unidades repetitivas (c) del polímero. Estos pueden contener de 2 a 100 átomos de carbono y al menos un átomo de halógeno. Los ejemplos de estos monómeros pueden incluir fluoruro de vinilo, cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, fluoruro de vinilideno, cloruro de vinilideno, monómeros (met)acrílicos y estirénicos halogenados, cloruro de alilo, así como mezclas de dos o más de los mismos. Estos monómeros se pueden utilizar para proporcionar de 0% en peso a 60% en peso de las unidades repetitivas (c) del polímero, o de 0% en peso a 30% en peso.

Otro grupo de monómeros que se pueden utilizar para proporcionar las unidades repetitivas (c) del polímero puede incluir uno o más monómeros polares. Estos pueden incluir uno o más (met)acrilatos de hidroxialquilo, (met)acrilamidas y (met)acrilamidas sustituidas, estirenosulfonato de sodio y vinilsulfonato de sodio, N-vinil-2-pirrolidona, N-vinilcaprolactama, (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de (4-hidroximetilciclohexil)metilo, acroleína, diacetona(met)acrilamida, 1-(2-((2-hidroxi-3-(2-propenilo)propil)amino)etil)-2-imidazolidinona, N-metilol(met)acrilamida, ftalato de dialilo, Sipomer® WAM y WAM II (de Rhodia), (met)acrilato de dimetilaminoetilo, y/o dimetilaminopropil(met)acrilamida. Se pueden utilizar mezclas de dos o más monómeros polares. Los monómeros polares se pueden utilizar para proporcionar de 0 a 10% en peso de las unidades repetitivas (c) del polímero, o de 0 a 5% en peso.

Los organosilanos que se pueden utilizar para proporcionar las unidades repetitivas (c) del polímero pueden incluir gamma-aminopropiltrialcoxisilanos, gammaisocianatopropiltrióxido de silano, viniltrialcoxisilanos, glicidoxipropiltrialcoxisilanos, ureidopropiltrialcoxisilanos, y mezclas de dos o más de los mismos. Los organosilanos pueden incluir agentes de acoplamiento de silano A-187 gamma-glicidoxi-propiltrimetoxisilano, A-174 gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano, A-1100 gamma-aminopropiltrióxido de silano, agente de acoplamiento de aminosilano A-1108 y A-1160 gamma-ureidopropiltrióxido de silano (cada uno de los cuales se encuentra disponible en el mercado de CK Witco Corporation de Tarrytown, Nueva York). Los organosilanos pueden estar al menos parcialmente hidrolizados con agua. Los organosilanos se pueden utilizar para proporcionar de 0 a 5% en peso de las unidades repetitivas (c) del polímero, o de 0 a 3% en peso, o de 0 a 1% en peso.

Los monómeros multi-etilénicamente insaturados que se pueden utilizar para proporcionar las unidades repetitivas (d) del polímero pueden incluir uno o más de metacrilato de alilo, ftalato de dialilo, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol,

diacrilato de 1,6-hexanodiol, mezclas de dos o más de los mismos. Estos monómeros se pueden utilizar a un nivel en el intervalo de 0 a 5% en peso basándose en el peso del polímero, o de 0 a 2% en peso, o de 0 a 1% en peso.

Los monómeros mono-etilénicamente insaturados aniónicos distintos de ácido itacónico y ácido acrílico que se pueden utilizar para proporcionar unidades repetitivas (e) del polímero pueden incluir monómeros con grupos funcionales ácidos o sales de los mismos. Estos pueden incluir monómeros cuyos grupos ácidos están latentes como, por ejemplo, en el anhídrido maleico. Los grupos funcionales ácidos pueden incluir grupos ácido carboxílico, grupos ácido de fósforo, grupos ácido de azufre, o una mezcla de dos o más de los mismos. Estos monómeros pueden incluir ácidos acrílicos oligomerizados tales como acrilato de beta-carboxietilo o sus análogos superiores (comercialmente disponibles de Rhodia como Sipomer™ B-CEA), ácido fumárico, ácido maleico, ácido citracónico, o los anhídridos de los mismos, (met)acrilato de fosfoetilo, ácido alilfosfónico, ácido estireno-p-sulfónico, ácido etilmetacrilato-2-sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 1-aliloxi-2-hidroilpropilsulfónico, ácido vinilsulfónico, (p. ej., sodio o potasio) o una mezcla de dos o más de los mismos. El monómero portador del ácido se puede polimerizar en forma de ácido libre o en forma de sal, p. ej., sales de NH<sub>4</sub> o de metales alcalinos.

El polímero puede tener una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -50°C o -40°C a +10°C, o de -40°C a 0°C o 10°C.

El polímero puede estar en forma de partículas con un tamaño medio de partícula en el intervalo de 100 a 700 nanómetros (nm), o de 200 a 500 nm, medido utilizando un Brookhaven BI-90 Particle Sizer, que emplea una técnica de dispersión de luz, o un Nicomp 380. Se pueden emplear distribuciones del tamaño de partícula polimodales.

El polímero puede estar presente en la composición de revestimiento a una concentración en el intervalo de 10 a 70% en peso, o de 20 a 40% en peso. El revestimiento final después de haber sido aplicado a un sustrato, y secado o curado puede contener de 20 a 70% en peso del polímero, o de 20 a 40% en peso.

El polímero se puede elaborar utilizando cualquier procedimiento de polimerización. Se puede utilizar la polimerización en emulsión. Los monómeros se pueden emulsionar con un tensioactivo aniónico o no iónico o un agente dispersante, o mezclas compatibles de los mismos, tales como una mezcla de un tensioactivo aniónico y un agente tensioactivo no iónico, utilizando, por ejemplo, de 0,05% en peso a 5% en peso de un agente tensioactivo o agente dispersante basándose en el peso del monómero. Los agentes dispersantes aniónicos pueden incluir, por ejemplo, sulfatos de alcoholes grasos alcalinos, tales como laurilsulfato sódico; arilalquilsulfonatos, tales como isopropilbencenosulfonato de potasio; sulfosuccinatos de alquilo alcalinos, tales como octilsulfosuccinato de sodio; y arilalquilpolietoxietanolsulfatos o sulfonatos alcalinos, tales como t-octilfenoxipolietoxietilsulfato de sodio, que tiene de 1 a 5 unidades de oxietileno. Los agentes dispersantes no iónicos pueden incluir, por ejemplo, alquilfenoxipolietoxietanoles que tienen grupos alquilo de 7 a 18 átomos de carbono y de aproximadamente 6 a aproximadamente 60 unidades de oxietileno tales como, por ejemplo, heptilfenoxipolietoxietanoles; derivados de óxido de etileno de ácidos carboxílicos de cadena larga tales como ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico, o mezclas de ácidos tales como los encontrados en aceite de sebo que contienen de 6 a 60 unidades de oxietileno; productos condensados de óxido de etileno de alcoholes de cadena larga tales como alcoholes octílico, decílico, laurílico, o cetílico que contienen de 6 a 60 unidades de oxietileno; productos condensados de óxido de etileno de aminas de cadena larga o de cadena ramificada tales como dodecilamina, hexadecilamina, octadecilamina, que contienen de 6 a 60 unidades de oxietileno; y copolímeros en bloque de secciones de óxido de etileno combinadas con una o más secciones de óxido de propileno hidrófobas. Se pueden utilizar polímeros de elevado peso molecular tales como hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, poli(ácido acrílico), poli(alcohol vinílico), como estabilizadores de la emulsión y coloides protectores.

El inicio del procedimiento de polimerización se puede llevar a cabo por descomposición térmica de precursores de radicales libres que son capaces de generar radicales adecuados para iniciar la polimerización por adición tales como, por ejemplo, persulfato de amonio o de potasio, iniciadores azoicos tales como azobisisobutironitrilo (AIBN), peroxidicarbonatos de alquilo. Alternativamente, tales precursores de radicales libres se pueden utilizar como componente oxidante de un sistema rédox, que también puede incluir un componente reductor tal como un metabisulfito de metal alcalino (p. ej., potasio), tiosulfato de metal alcalino (p. ej., sodio), o formadehidosulfoxilato de metal alcalino (p. ej., sodio). El precursor de radicales libres y el agente reductor juntos referidos como sistema rédox en la presente memoria, se pueden utilizar a un nivel de 0,01% en peso a 5% en peso, basándose en el peso de monómeros. Los ejemplos de sistemas rédox que se pueden utilizar pueden incluir hidroperóxido de t-butilo/formaldehidosulfoxilato de sodio/Fe(III) y persulfato de amonio/bisulfito de sodio/hidrosulfito de sodio/Fe(III). La temperatura de polimerización puede estar en el intervalo de 20°C a 95°C.

La polimerización se puede iniciar en presencia de un polímero en emulsión preformado de tamaño de partícula pequeño (p. ej., polimerización de siembra), o no sembrado. La polimerización sembrada puede producir dispersiones acuosas de polímero de látex que tienen un tamaño de partícula más uniforme que la polimerización no sembrada.

Se pueden utilizar agentes de transferencia de cadena para controlar el peso molecular e incluyen mercaptanos, polimercaptanos, alcoholes y compuestos halogenados utilizados en la mezcla de polimerización con el fin de moderar el peso molecular del aglutinante polimérico. Se puede utilizar generalmente, de 0% a 3% en peso, basándose en el peso del aglutinante polimérico, de alquil(C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)mercaptanos, ácido mercaptopropiónico, o ésteres del ácido mercaptopropiónico.

El procedimiento de polimerización puede comprender un procedimiento por lotes, un procedimiento continuo, un procedimiento por etapas, o un procedimiento que implica cualquier otro método. Cada etapa de un procedimiento por etapas puede incorporar iniciación térmica o rédox de la polimerización. Una emulsión de monómeros que contiene la totalidad o una parte de los monómeros a polimerizar en una etapa dada se pueden preparar utilizando los monómeros, agua y emulsionantes. Se puede preparar por separado una solución de iniciador en agua. La emulsión de monómeros y la solución de iniciador pueden ser introducidas simultáneamente en el recipiente de polimerización en el transcurso de la polimerización en emulsión de cualquier etapa del procedimiento. El recipiente de reacción en sí también puede contener inicialmente emulsión de siembra y además puede contener adicionalmente una carga inicial de iniciador de la polimerización. La temperatura de los contenidos del recipiente de reacción se puede controlar por enfriamiento para eliminar el calor generado por la reacción de polimerización o mediante el calentamiento del recipiente de reacción. Se pueden introducir simultáneamente varias emulsiones de monómero en el recipiente de reacción. Cuando se alimentan simultáneamente emulsiones de múltiples monómeros, éstas pueden tener diferente composición de monómeros. La secuencia y las tasas a las que las emulsiones de monómero son introducidas simultáneamente pueden ser alteradas durante el procedimiento de polimerización en emulsión. Una vez que se ha completado la adición de la primera emulsión o emulsiones de monómero, la mezcla de reacción de polimerización se puede mantener a una cierta temperatura durante un tiempo y/o tratar con un inhibidor de la polimerización antes de la polimerización de la emulsión de monómero subsiguiente. Del mismo modo, una vez que se ha completado la adición de la emulsión o las emulsiones de monómero finales, la mezcla de reacción de polimerización se puede mantener a una cierta temperatura durante un tiempo y/o tratar con un inhibidor de la polimerización antes de enfriar a la temperatura ambiente.

El polímero se puede combinar con otros polímeros comerciales o dispersiones de polímero por métodos conocidos por los expertos en la técnica. El polímero se puede utilizar para formar híbridos con otros polímeros tales como uretanos o siliconas. Esto se puede realizar mediante la polimerización de monómeros adicionales por emulsión o polimerización en suspensión en presencia del polímero, la mezcla del polímero con otros polímeros preformados, o la síntesis del polímero en presencia de otros polímeros.

Los coadyuvantes útiles en la preparación del polímero y/o en su uso posterior pueden ser añadidos durante o después de la reacción de polimerización. Estos pueden incluir tensioactivos coadyuvantes; antiespumantes tales como, por ejemplo, SURFYNOL 104E y Nopco NXZ utilizados a un nivel de 0,001 a 0,1% en peso basándose en el peso de la mezcla de monómeros; agentes niveladores tales como, por ejemplo, Sag.RTM. Silicone Antifoam 47 utilizado a un nivel de 0,001 hasta 0,1% en peso basándose en el peso de la mezcla de monómeros; antioxidantes tales como, por ejemplo, MAROXOL 20 e IRGANOX 1010 utilizados a un nivel de 0,1 a 5% en peso basándose en el peso de la mezcla de monómeros; plastificantes tales como, por ejemplo, plastificante FLEXOL.RTM; y conservantes tales como, por ejemplo, KATHON.RTM. a un nivel de 30 a 45 partes por millón (ppm), o PROXEL.RTM. GXL a un nivel de 300 a 500 ppm.

La composición de revestimiento puede comprender agua, óxido de cinc, el polímero anterior (o aglutinante de resina) y, opcionalmente, uno o más agentes de acoplamiento tales como agentes de acoplamiento de organosilano, agentes de acoplamiento de metal de transición, agentes de acoplamiento de fosfonato, agentes de acoplamiento de aluminio, agentes de acoplamiento Werner que contienen amino, o una mezcla de dos o más de los mismos. Estos agentes de acoplamiento pueden tener una doble funcionalidad. Cada átomo de metal o silicio puede tener unido a él uno o más grupos que pueden reaccionar o compatibilizar con una superficie inorgánica o de óxido de metal y/o con los componentes del revestimiento/aglutinante. Según se utiliza en la presente memoria, el término "compatibilizar" significa que los grupos son atraídos químicamente, pero no unidos, a los componentes de la composición de revestimiento, por ejemplo, por fuerzas polares, de humectación o de solvatación. El átomo de metal o silicio puede tener unido a él uno o más grupos hidrolizables que pueden permitir que el agente de acoplamiento reaccione con una superficie inorgánica, y uno o más grupos funcionales que pueden permitir que el agente de acoplamiento reaccione con el revestimiento o el aglutinante de resina. Los ejemplos de los grupos hidrolizables pueden incluir los residuos monohidroxi y/o C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> cíclicos de un 1,2- o 1,3-glicol. Los ejemplos de los grupos compatibilizante o funcionales adecuados que se pueden utilizar pueden incluir grupos epoxi, glicidoxi, mercapto, ciano, alilo, alquilo, uretano, carbamato, halo, isocianato, ureido, imidazolinilo, vinilo, acrilato, metacrilato, amino y/o poliamino.

El polímero se puede utilizar como aglutinante en revestimientos, adhesivos, películas, para sustratos porosos y no porosos tales como: mampostería, así como papel, materiales no tejidos, textiles, madera, metales, plásticos (p. ej., polipropileno, poliéster, poliuretano), membranas de aislamiento y otros materiales de construcción, fibra de vidrio, artículos poliméricos, techos. Las composiciones de revestimiento se pueden aplicar por cualquier método

convencional incluyendo la aplicación con brocha, aplicación con rodillo, inmersión, revestimiento por flujo, pulverización.

5 Se pueden utilizar otros aditivos bien conocidos por los expertos en la técnica para ayudar en la preparación de los revestimientos de esta invención. Alternativamente, se pueden añadir uno o más de estos aditivos a la mezcla de reacción utilizada para sintetizar el polímero. Estos aditivos pueden incluir estabilizadores, antiespumantes, antioxidantes (p. ej., Irganox 1010), absorbentes de UV, carbodiimidas, activadores, agentes de curado, estabilizadores tales como carbodiimida, colorantes, pigmentos, agentes de neutralización, modificadores de la reología (espesantes), plastificantes no reactivos y reactivos, agentes de coalescencia tales como metiléter de di(propilenglicol) (DPM), ceras, agentes de deslizamiento y de liberación, agentes antimicrobianos, tensioactivos tales como Pluronic™ F68-LF e IGEPAL™ CO630 y tensioactivos de silicona, metales, agentes de coalescencia, sales, aditivos retardantes de la llama (p. ej., óxido de antimonio), dispersantes, propagadores, agentes tensioactivos, agentes humectantes, plastificantes, ceras, agentes antiozonización. Estos se pueden añadir opcionalmente según sea apropiado antes y/o durante el procesamiento del polímero de esta invención a productos acabados como es bien conocido por los expertos en la técnica. Pueden ser utilizados en las cantidades generalmente conocidas en la técnica. Los aditivos también se pueden utilizar según sea apropiado con el fin de elaborar artículos o para el tratamiento de otros productos (tales como impregnación, saturación, pulverización, revestimiento).

20 La composición de revestimiento, después de haber sido aplicada a un sustrato y secada o curada, puede comprender una composición elastomérica. Esta composición elastomérica puede ser útil para proporcionar revestimientos protectores y/o decorativos, películas, masillas, selladores, donde la flexibilidad del revestimiento y la resistencia a la retención de suciedad pueden resultar ventajosas.

25 Los aditivos fotosensibles pueden estar en forma de una composición que contiene un agrupamiento capaz de absorber una porción del espectro de luz solar, p. ej., activado por la luz UV. La composición fotosensible puede comprender un compuesto fotosensible añadido al polímero o a la composición elastomérica en forma de un aditivo, o puede ser un oligómero fotosensible o polímero fotosensible, o puede ser un agrupamiento fotosensible incorporado químicamente al polímero de emulsión tal como, por ejemplo, por medio de copolimerización. Los compuestos fotosensibles pueden incluir derivados de benzofenona utilizados a un nivel de 0,01 a 2% en peso o 5% en peso, o de 0,01% en peso o 0,05% en peso a 0,5% en peso, o 1% en peso o 2% en peso, o de 0,05 en peso % o 1% en peso basándose en el peso del polímero, en donde uno o ambos de los anillos de fenilo pueden estar sustituidos, por ejemplo, benzofenona, 4-metilbenzofenona, 4-hidroxibenzofenona, 4-aminobenzofenona, 4-clorobenzofenona, 4-hidrocarboxilbenzofenona, 4,4'-dimetilbenzofenona, 4,4'-diclorobenzofenona, 4-carboximetilbenzofenona, 3-nitrobenzofenona, fenilcetonas sustituidas tales como fenilacetofenonas sustituidas. Es más preferida la benzofenona o una (para)benzofenona sustituida en la posición 4. La más preferida es la propia benzofenona. Los agrupamientos fotosensibles susceptibles de ser incorporados químicamente pueden estar presentes como monómeros etilénicamente insaturados copolimerizados que se pueden utilizar a un nivel de 0,5 a 5% en peso basándose en el peso del polímero, tales como los descritos en las Patentes de los Estados Unidos Números 3.429.852; 3.574.617; y 4.148.987. Adicionalmente, se pueden utilizar benzoilbenzoatos de alilo y monómeros copolimerizables que incorporan radicales de benzofenona pendientes.

45 Los revestimientos pueden contener, además de óxido de cinc, otros pigmentos o colorantes deseables cualesquiera. Los pigmentos pueden tener un tamaño medio de partícula en el intervalo de 0,05 a 5 micras, o de 0,2 a 1,5 micras. El pigmento puede comprender cualquier partícula natural o sintética, orgánica o inorgánica, insoluble, que, cuando se dispersa en el revestimiento proporciona color y opacidad, y, opcionalmente, también dureza, durabilidad. La distinción entre pigmentos y colorantes es que los pigmentos son insolubles y se dispersan en el revestimiento, mientras que los colorantes, si se utilizan, son solubles en la composición de revestimiento. El pigmento puede comprender uno o más de: pigmentos de cadmio tales como amarillo de cadmio, rojo de cadmio, verde de cadmio, naranja de cadmio; pigmentos de carbono, tales como negro de humo (incluyendo negro de vid y negro de lámpara), negro de marfil (negro de hueso); pigmentos de cromo tales como amarillo de cromo, verde de cromo; pigmentos de cobalto tales como el violeta de cobalto, azul de cobalto, azul cerúleo, aureolina (amarillo de cobalto); pigmentos de cobre tales como púrpura Han, azul Egipcio, verde de París, verdigris y viridián; pigmentos de óxido de hierro, tales como sanguíneo, Cabeza Mortuum, rojo óxido, ocre rojo, rojo Veneciano y azul de Prusia; pigmentos de tierra de arcilla (óxidos de hierro) tales como amarillo ocre, siena natural, siena quemado, sombra natural y ocre quemado; pigmentos de plomo tales como blanco de plomo, blanco "Cermintz", amarillo Nápoles y rojo plomo; pigmentos de mercurio tales como bermellón; pigmentos de titanio tales como amarillo de titanio, beige de titanio, blanco de titanio y negro de titanio; pigmentos ultramar tales como ultramarino y azul de ultramar sombra verde; pigmentos de cinc tales como blanco de cinc y ferrita de cinc; pigmentos orgánicos tales como alizarina (sintetizado), carmín de alizarina (sintetizado), gutagamba, rojo de cochinilla, Rose Madder, añil, amarillo de la India, púrpura de Tiro, quinacridona, magenta, verde ftalo, azul ftalo, pigmento rojo 170; o una mezcla de dos o más de los mismos. El pigmento o colorante pueden comprender de 0% en peso a 15% en peso de la composición de revestimiento, o de 0,01% en peso a 15% en peso.



La composición de revestimiento puede contener uno o más pigmentos extendedores. Estos pueden ser referidos como pigmentos de carga o pigmentos de enmatecido. Los pigmentos extendedores pueden tener un tamaño medio de partícula en el intervalo de 0,05 a 100 micras, o de 1 a 50 micras. Los uno o más pigmentos extendedores pueden comprender cualquier partícula natural o sintética, orgánica o inorgánica, insoluble, que, cuando se dispersa en la composición de revestimiento puede proporcionar enmatecido y, opcionalmente, conferir dureza, durabilidad, a los revestimientos formados a partir de la composición de revestimiento. Los pigmentos extendedores se pueden utilizar para modificar la viscosidad de la composición de revestimiento, mejorar la estabilidad de sedimentación de la composición de revestimiento, y/o aumentar la resistencia de película de los revestimientos formados a partir de la composición de revestimiento. Los pigmentos extendedores se pueden utilizar para mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y/o de barrera de los revestimientos. Los pigmentos extendedores se pueden utilizar para reducir el coste de la composición de revestimiento. Los ejemplos de los pigmentos extendedores que se pueden utilizar pueden incluir carbonato cálcico, arcilla, mica, feldespato, silicato de aluminio, silicato de magnesio, sílice, sulfato de bario, o una mezcla de dos o más de los mismos. La composición de revestimiento puede contener de 0 a 70% en peso de uno o más pigmentos extendedores, o de 20 a 50% en peso.

Los revestimientos, así como las masillas y los selladores de esta invención, se pueden preparar mezclando el polímero con componentes convencionales en equipos de dispersión de alta velocidad tales como un dispersador de Cowles o un molino de Sigma. Los revestimientos se pueden aplicar a una amplia variedad de materiales de construcción arquitectónicos tales como, por ejemplo, mampostería, madera, hormigón, metal, vidrio, cerámica, plástico, yeso, estuco, y sustratos para techos tales como revestimientos asfálticos, filtros para techos, membranas de polímeros sintéticos, y aislamiento de espuma de poliuretano; o a sustratos previamente pintados, imprimados, prelacados, desgastados, o erosionados.

Los revestimientos (es decir, películas, masillas, selladores) de esta invención se pueden aplicar por medio de una variedad de mecanismos bien conocidos en la técnica tales como, por ejemplo, pulverización asistida por aire o sin aire, pulverización electrostática, brochas, rodillos, pinceles, pistolas para calafateo, paletas.

La composición de revestimiento se puede aplicar a cualquier sustrato, en particular a materiales arquitectónicos y de mampostería donde la apariencia, el puenteo de fisuras, y la durabilidad son una preocupación. La mampostería a la que se pueden aplicar las composiciones de revestimiento incluye ladrillos, mampostería diversa, hormigón, mezclas de hormigón o mortero y áridos, piedra, azulejos y estuco. El término "mampostería" se utiliza en la presente memoria para referirse a cualquier sustrato sustancialmente inorgánico, concretamente composiciones para la construcción e incluye, pero no se limita a, materiales estructurales tales como el ladrillo común, pavimentación de ladrillo, ladrillo de cara vista, baldosas de drenaje, bloques huecos, bloques de hormigón, ladrillo o azulejos vidriados, terracota, conductos, teja, tejas de cerámica, revestimiento de combustión, morteros, cementos tales como cemento Portland, productos de yeso (opcionalmente calcinado) (p. ej., piezas de fundición, yeso y estuco para construcción), mármol, piedra caliza, cemento de magnesia y productos de aislamiento, tales como aislantes eléctricos y térmicos (ladrillos de tierra de diatomeas). La composición de revestimiento también se puede aplicar como revestimientos de techos y en otras aplicaciones de exteriores donde es importante la resistencia a la exposición a la luz UV y la protección frente a la humedad/agua a pesar de que el sustrato pueda tener grietas o fisuras superficiales dentro o entre diferentes sustratos.

La preparación de los polímeros de la invención se ilustra en los siguientes Ejemplos 1 a 8. Con fines comparativos, también se describen los polímeros descritos en los Ejemplos Comparativos C-1 a C-10. En los siguientes ejemplos, a menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

#### Ejemplo 1

Se prepara un polímero de siembra como sigue. Se elabora una premezcla de monómeros mezclando 329 gramos de agua, 2,33 gramos de lauril sulfato de sodio al 30% en agua, 0,7 gramos de bicarbonato de amonio, 16,33 gramos de Dextrol OC-60 (fosfato de tridecilo etoxilado suministrado por Ashland Aqualon), 245 gramos de acrilato de 2-etilhexilo, 434 gramos de metacrilato de metilo, y 21 gramos de ácido metacrílico. Se prepara Iniciador A disolviendo 0,7 gramos de persulfato de amonio en 35 gramos de agua. El Iniciador B se prepara disolviendo 1,05 gramos de persulfato de amonio en 84 gramos de agua. Se cargan 770 gramos de agua, 0,24 gramos de bicarbonato de amonio, y 62,22 gramos de Dowfax 2A1 (tensioactivo aniónico de Dow identificado como un alquildifenilóxido disulfonato) en un recipiente de reacción de 3 litros y se calientan a 80°C bajo un manto de nitrógeno. A continuación, se añade Iniciador A al recipiente de reacción, proporcionando a continuación la premezcla de monómeros al recipiente de reacción durante un período de aproximadamente 3 horas. Cuarenta y cinco minutos después de iniciar la adición de la premezcla, se añade el Iniciador B al recipiente de reacción durante un período de aproximadamente 3 horas. Después de completar la alimentación de iniciador B, la temperatura del recipiente de reacción se mantiene a 80°C durante 90 minutos. El recipiente de reacción se enfría a continuación a 57°C. Se añaden 3,29 gramos de solución acuosa al 17% de hidroperóxido de t-butilo y 36,1 gramos de solución de ácido eritórico al 2,77% al recipiente de reacción aproximadamente con 5 minutos de diferencia. Después de 30 minutos, el recipiente de reacción se enfría a temperatura ambiente y se filtra a través de tela de 100 micras. El pH

de la emulsión resultante se ajusta a 8,5 - 9,0 con hidróxido de amonio. Se añaden 19,33 gramos de solución de Proxel GXL al 3% (solución microbiostática de Arch Chemicals identificada por contener 1,2-bencisotiazolin-3-ona) como conservante.

#### 5 Ejemplo 2

Se elabora un polímero en emulsión utilizando una composición de monómero que contiene AI/2-EHA/estireno/AN//estireno en una proporción en peso de 2/73,4/16,6/5//3. Se utiliza el siguiente procedimiento. Se prepara una premezcla de monómeros. La premezcla de monómeros contiene 20 gramos de ácido itacónico (AI), 270 gramos de agua, 1 gramo de carbonato de amonio, 10 gramos de Rhodapex EST-30 (sal sódica de tridecilétersulfato), 734 gramos de acrilato de 2-etilhexilo (2-EHA), 106 gramos de estireno, y 50 gramos de acrilonitrilo (AN). El Iniciador A se prepara disolviendo 1,5 gramos de persulfato de amonio en 50 gramos de agua. El Iniciador B se prepara disolviendo 2,5 gramos de persulfato de amonio en 80 gramos de agua. Se cargan 270 gramos de agua, 1 gramo de carbonato de amonio, y 17 gramos de polímero de siembra del Ejemplo 1 en un recipiente de reacción de 3 litros y se calientan a 78°C bajo un manto de nitrógeno. A continuación se añade el Iniciador A al recipiente de reacción, seguido de la adición de la premezcla de monómeros al recipiente de reacción a lo largo de un período de aproximadamente 4 horas. A los 45 minutos de la adición de la premezcla, se añade el Iniciador B al recipiente de reacción durante un periodo de aproximadamente 4 horas y 30 minutos. Después de completar la adición de la premezcla, se añaden 30 gramos de estireno con 38 gramos de agua al recipiente de reacción seguido de 30 gramos de enjuagado con agua. Después de completar la alimentación del Iniciador B, la temperatura del recipiente de reacción se eleva a 82°C durante 30 minutos. El recipiente de reacción se enfría a continuación a 57°C. Se añade una mezcla de 20 gramos de agua, 5 gramos de hidropéroxido de t-butilo al 70%, y 0,67 gramos de lauril sulfato de amonio al 30% al recipiente de reacción. Después de aproximadamente 5 minutos, se proporciona una solución de 3 gramos de Bruggolite FF-6 (producto de Bruggeman Chemical identificado como derivado de ácido sulfínico útil como catalizador para los procedimientos de polimerización en emulsión) en 40 gramos de agua al recipiente de reacción durante 60 minutos. Después de 30 minutos, el recipiente de reacción se enfría a temperatura ambiente y se filtra a través de tela de 100 micras. El pH del producto se ajusta a aproximadamente 8,5 con hidróxido de amonio. Se añaden 5,33 gramos de Acticide MV (biocida suministrado por Thor Group) como conservante.

#### 30 Ejemplo 3

Se elabora un polímero en emulsión mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, excepto que la composición de monómero contiene AI/2-EHA/estireno/AN/AA//estireno en una proporción en peso de 1/74,2/16,8/5/1//3. AA es ácido acrílico.

#### 35 Ejemplo 4

Se elabora un polímero en emulsión mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, excepto que la composición de monómero contiene AI/2-EHA/estireno/AN//estireno en una proporción en peso de 2/62,1/27,9/5//3.

#### 40 Ejemplo 5

Se elabora un polímero en emulsión mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, excepto que la composición de monómero contiene AI/2-EHA/estireno/AN/AA//estireno en una proporción en peso de 1/62,9/28,1/5/1//3

#### 45 Ejemplo 6

Se elabora un polímero en emulsión utilizando una composición de monómero que contiene 50 estireno/BA/acrilamida/AA//BA en una proporción en peso de 38,6/3,6/1/0,5//56. Se utiliza el siguiente procedimiento. Se cargan 0,32 phm (partes en peso por 100 partes en peso de monómeros polimerizables por radicales libres en la formulación) de ácido itacónico en un recipiente de reacción de cinco litros. Se elabora una premezcla de monómero mezclando 380 gramos de agua, 55,6 gramos de Polystep TSP-16S (una sal sódica de sulfato de triestirilfenol etoxilado suministrada por Stepan), 20 gramos de Abex JKB (tensioactivo aniónico suministrado por Rhodia), 11,4 55 gramos de hidróxido de amonio, 772 gramos de estireno, 71,6 gramos de acrilato de n-butilo (BA), 38,5 gramos de solución de acrilamida al 52%, y 10 gramos de ácido acrílico. El Iniciador A se elabora mezclando 6,2 gramos de persulfato de potasio en 20 gramos de agua. El Iniciador B se elabora disolviendo 7,2 gramos de persulfato de amonio en 160 gramos de agua. Se cargan 700 gramos de agua, 6,4 gramos de ácido itacónico, 13,3 gramos de Abex JKB, y 20 gramos de Makon TSP-16 (tensioactivo suministrado por Stepan identificado como triestirilfenol etoxilado) en el recipiente de reacción y se calienta a 82°C bajo un manto de nitrógeno. A continuación, se añade el 60 Iniciador A al recipiente de reacción seguido de 20 gramos de enjuagado con agua, seguido de la adición de la premezcla de monómeros al recipiente de reacción. La temperatura de reacción se mantiene a 87°C. A los 30 minutos de la adición de la premezcla, se añade el Iniciador B al recipiente de reacción a lo largo de un periodo de 4 horas y 30 minutos. A los 45 minutos de la adición de la premezcla, se añaden 1120 gramos de acrilato de n-butilo y

80 gramos de agua a la premezcla. El tiempo total de adición de la premezcla es de 4 horas. Una vez completada la alimentación de Iniciador B, la temperatura del recipiente de reacción se mantiene a 84°C durante 30 minutos. El recipiente de reacción se enfría después a 57°C. Se añade una solución de 2 gramos de Bruggolite FF-6 en 29 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de aproximadamente 5 minutos, se añade una mezcla de 9,2 gramos de agua, 4,3 gramos de hidróperóxido de t-butilo al 70% y 0,4 gramos de lauril sulfato de amonio al 30% al recipiente de reacción. Después de 30 minutos, se repite la adición redox anterior. El recipiente de reacción se enfría a continuación a la temperatura ambiente, y el contenido del recipiente se filtra a través de tela de 100 micras. El pH del producto se ajusta a 8,5 con hidróxido de amonio. Se añaden 8 gramos de Acticide MV como conservante.

10 Ejemplo 7

Se elabora un polímero en emulsión utilizando una composición de monómero que contiene: estireno/BA/acrilamida/AA//BA en una proporción en peso de 38,6/3,6/1/0,5//56. Se cargan 0,32 phm de ácido itacónico en el recipiente de reacción. El polímero se elabora utilizando el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 6, excepto que la segunda adición de BA se lleva a cabo en 35 minutos.

15 Ejemplo 8

Se prepara un polímero en emulsión utilizando la siguiente composición de monómero: Al/estireno/BA/acrilamida/AA//BA en una proporción en peso de 0,332/38,6/3,0/1,4/0,37//56. El polímero se elabora con 0,332 phm de ácido itacónico en la premezcla de monómero pero no en el recipiente de reacción.

20 Ejemplo Comparativo C-1

25 Se elabora un polímero en emulsión mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, excepto que la composición de monómero contiene Al/2-EHA/estireno/AN/MAA//estireno en una proporción en peso de 1/73,8/16,2/ 5/1//3. MAA es ácido metacrílico.

30 Ejemplo Comparativo C-2

Se elabora un polímero en emulsión utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 2 pero sin ácido itacónico. La composición de monómero contiene 2-EHA/estireno/AN/AA//estireno en una proporción en peso de 75/17/5/2//3.

35 Ejemplo Comparativo C-3

Se elabora un polímero en emulsión utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, excepto que la composición de monómero contiene Al/2-EHA/estireno/AN/MAA //estireno en una proporción en peso de 1/52,5/27,5/5/1//3.

40 Ejemplo Comparativo C-4

Se elabora un polímero en emulsión utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 2 pero sin ácido itacónico. La composición de monómero contiene 2-EHA/estireno/AN/AA//estireno en una proporción en peso de 63,7/28,3/5/2//3

45 Ejemplo Comparativo C-5

Se elabora un polímero en emulsión utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 2 pero sin ácido itacónico. La composición de monómero contiene 2-EHA/estireno/AN/MAA//estireno en una proporción en peso de 62,9/27/5/2//3

50 Ejemplo Comparativo C-6

Se elabora un polímero en emulsión utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, excepto que la composición de monómero contiene Al/2-EHA/estireno/AN/AA//estireno en una proporción en peso de 0,5/63,6/27,9/5/2//3

55 Ejemplo Comparativo C-7

60 Se elabora un polímero en emulsión utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, excepto que la composición de monómero contiene IA/2-EHA/estireno/AN/MAA//estireno en una proporción en peso de 0,5/62,9/26,7/5/2//3.

Ejemplo Comparativo C-8

Se elabora un polímero en emulsión utilizando una composición de monómero que contiene:

## ES 2 554 510 T3

estireno/BA/acrilamida/AA/BA en una proporción en peso de 38,6/3,9/1/0,5//56. El procedimiento que se utiliza es el mismo que se describe en el Ejemplo 6 excepto que no se utiliza ácido itacónico.

### Ejemplo Comparativo C-9

5 Se elabora un polímero en emulsión utilizando una composición de monómero que contiene: estireno/BA/acrilamida/AA/BA en una proporción en peso de 38,6/3,6/1/0,5//56. El polímero se elabora utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 7 pero sin ácido itacónico.

### 10 Ejemplo Comparativo C-10

Se elabora un polímero en emulsión utilizando una composición de monómero que contiene estireno/BA/acrilamida/AA/BA en una proporción en peso de 38,6/3,0/1,4/0,7//56. El polímero se elabora utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 8, excepto que no se utiliza ácido itacónico.

15 Los polímeros preparados de acuerdo con los Ejemplos 2-8 y los Ejemplos Comparativos C-1 a C-10 se combinan cada uno en la composición de revestimiento mostrada en la Tabla 1. Se utiliza la misma concentración para cada polímero.

20

Tabla 1

<u>Molturación</u>	<u>Kg/L (lb/100 gal)</u>	<u>% en peso</u>
Agua	16,77 (140,0)	11,83
KTPP (dispersante de potasio)	0,12 (1,0)	0,08
Kadox 915 (óxido de cinc)	2,99 (25,0)	2,11
OptiFlo H370 VF (espesante)	0,18 (1,5)	0,13
Carbosperse K7600N (34% de dispersante)	2,69 (22,46)	1,9
Solución de amoníaco al 28%	0,06 (0,5)	0,04
Triton CF10 (tensioactivo)	0,72 (6,0)	0,51
Drewplus L475 (antiespumante)	0,24 (2,0)	0,17
Acticide MBS (biocida)	0,24 (2,0)	0,17
Ti-Pure R-706 (dióxido de titanio)	17,49 (146,0)	12,34
Huber 35 (arcilla)	17,49 (146,0)	12,34
Duramite (carbonato de calcio)	17,49 (146,0)	12,34
Mica 3 (mica)	5,5 (46,0)	3,89
Omadina de sodio (fungicida)	0,60 (5,0)	0,42
Agua	2,99 (25,0)	2,11
Molturación total	85,61 (714,46)	
<u>Dilución</u>		
Polímero en emulsión de los Ejemplos 2 a 8 o C-1 a C-10	51,52 (430)	36,34
Agua	3,41 (28,46)	2,40
Drewplus L475 (antiespumante)	0,48 (4,0)	0,34
Molturación	85,61 (714,46)	60,37
OptiFlo H370 VF (espesante)	1,18 (1,5)	0,13
Drewplus L475 (antiespumante)	0,36 (3,0)	0,25
Solución de amoníaco al 28%	0,24 (2,0)	0,17

## ES 2 554 510 T3

Molturación	Kg/L (lb/100 gal)	% en peso
Total	141,80 (1183,42)	100

5 Cada una de las composiciones de revestimiento se elabora preparando inicialmente la Molturación. La Molturación se prepara añadiendo el agua, KTPP y Kadox 915 a un recipiente de mezcla y mezclando con una hoja de mezclado Cowles a baja velocidad durante 20 minutos. A continuación se añaden Optiflo H370 VF, Carbosperse K7600N, amoníaco al 26%, Triton CF10, Drewplus L475 y Acticide MBS en ese orden. Después se añaden Ti-Pure R-706, Huber 35, Duramite y Mica 3. El contenido del recipiente se mezcla a alta velocidad durante 20 minutos para proporcionar una molturación Hegman 6. A continuación se añade omadina de sodio.

10 Se añaden el polímero en emulsión de cada uno de los ejemplos, agua y Drewplus L475 a un tanque de dilución. El Producto Molturado se bombea al tanque de dilución. Se añade Optiflo H370 VF. El contenido del tanque de dilución se mezcla con una hoja de la pala durante 20 minutos. Se añade Drewplus L475 seguido del amoníaco. El contenido del tanque dilución se mezcla durante 5-10 minutos. El contenido del tanque de dilución, que consiste en las composiciones de revestimiento deseadas, se vierte a continuación en latas de pintura.

15

Las composiciones de revestimiento tienen cada una las siguientes propiedades:

Kg/Litro	1,41
Gravedad específica	1,42
Peso de sólidos,%	65,24
Sólidos en volumen,%	50,14
Concentración en volumen de pigmento simple (PVC),%	42,06
PVC Compleja, %	40,22
Compuestos orgánicos volátiles (COV) gramos/litro	0,12

20 Las composiciones de revestimiento se someten a ensayo para determinar la resistencia a la tracción y la elongación. Cada composición de revestimiento se aplica a una lámina de polietileno utilizando un aplicador de película 25 mil. La película se seca y se somete a ensayo para determinar la resistencia a la tracción y la elongación utilizando el método de ensayo ASTM D 638-08. Las muestras de película seca se sumergen en agua desionizada para medir la absorción de agua. Los revestimientos se someten a ensayo para determinar la resistencia a la retención de suciedad mediante la aplicación de cada revestimiento a un sustrato, secado del revestimiento, aplicación de una solución de suciedad al revestimiento, secado de la solución de suciedad, lavado del revestimiento, y determinación del porcentaje de reflectancia retenida después del lavado. Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 3. La composición de monómero utilizada para producir cada polímero también se muestra en las Tablas 2 y 3. Los polímeros mostrados en la Tabla 2 son polímeros no modificados ("non-staged"). Los polímeros que se muestran en la Tabla 3 son polímeros modificados. El término "polímero no modificado" se refiere al hecho de que no se realizan cambios en la composición del monómero después de iniciarse la polimerización. El término "polímero modificado" se refiere al hecho de que la composición de monómero experimenta cambios durante la polimerización.

30

Tabla 2

Composición de monómero/ Resultados del ensayo	Ejemplo										
	2	3	4	5	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
Ácido itacónico (phm)	2,0	1,0	2,0	1,0	1,0	0	1,0	0	0	0,5	0,5
Ácido acrílico (phm)	0	1,0	0	1,0	0	2,0	0	2,0	0	2,0	0
Ácido metacrílico (phm)	0	0	0	0	1,0	0	1,0	0	2,0	0	2,0
Estireno (phm)	19,6	19,8	30,9	31,1	19,2	20,0	30,5	31,3	30,05	30,9	29,7
Acrilonitrilo (phm)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Acrilato de 2-etilhexilo (phm)	73,4	74,2	62,1	62,9	73,8	75,0	62,5	63,7	63,0	63,6	62,9
Resistencia a la tracción (Kg/cm <sup>2</sup> )	20,57	22,66	26,62	28,45	25,45	27,64	33,03	31,19	34,02	38,30	42,89
Elongación, %	127,8	160,4	138,9	122,7	91,8	98,0	64,6	84,6	76,4	81,4	55,7

Ejemplo											
Composición de monómero/ Resultados del ensayo	2	3	4	5	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
Absorción de agua, %	18,4	18,7	18,3	18,2	19,2	21,3	18,6	25,6	20,6	17,4	21,3
Resistencia a la suciedad (%)	80,3	72,0	80,5	74,1	79,9	73,8	83,7	71,7	82,9	74,8	78,7

Los resultados de la Tabla 2 indican mejoras significativas en la elongación con los Ejemplos 2 a 5, en comparación con los Ejemplos C-1 a C-7.

5

Tabla 3

Ejemplo						
Composición de monómero/ Resultados del ensayo	6	7	8	C-8	C-9	C-10
Ácido itacónico, premezcla (phm)	0	0	0,332	0	0	0
Ácido acrílico (phm)	0,50	0,50	0,37	0,50	0,50	0,70
Ácido itacónico, reactor (phm)	0,32	0,32	0	0	0	0
Acrilamida (phm)	1,0	1,0	1,4	1,0	1,0	1,4
Estireno (phm)	38,6	38,6	38,6	38,6	38,6	38,6
Acrilato de n-butilo, 1ª modificación (phm)	3,6	3,6	3,0	3,9	3,6	3,0
Acrilato de n-butilo, 2ª modificación (phm)	56,0	56,0	56,0	56	56	56
Tiempo Modificación (min)	45	35	35	45	35	35
Elongación (%)	202	294	314	113	100	159
Absorción de agua (%)	9,9	9,3	11,0	14,6	10,5	9,9
Resistencia a la Suciedad (%)	90	85	95	75	88	88

Los resultados de la Tabla 3 indican mejoras significativas en la elongación con los Ejemplos 6 a 8, en comparación con los Ejemplos C-8 a C-10.

10 Si bien la invención se ha explicado en relación con diversas realizaciones, se debe entender que pueden resultar evidentes para los expertos en la técnica diversas modificaciones de la misma al leer esta memoria descriptiva. Por lo tanto, se debe entender que la invención incluye todas las modificaciones que puedan caer dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

15

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento, que comprende:
- 5        agua;  
       un óxido, hidróxido y/o sal de metal de transición multivalente; y  
       un polímero que comprende (a) de 0,5 a 3% en peso basándose en el peso del polímero de unidades repetitivas derivadas de ácido itacónico; (b) de 0 a 2% en peso basándose en el peso del polímero de unidades repetitivas derivadas de ácido acrílico; (c) de 94,5 a 99,5% en peso basándose en el peso del polímero de unidades repetitivas derivadas de uno o más monómeros mono-etilénicamente insaturados no iónicos; (d) de 0 a 5% en peso basándose en el peso del polímero de unidades repetitivas derivadas de uno o más monómeros multi-etilénicamente insaturados; y (e) de 0 a 2% en peso basándose en el peso del polímero de unidades repetitivas derivadas de uno o más monómeros mono-etilénicamente insaturados aniónicos distintos de ácido itacónico y ácido acrílico.
- 10
- 15    2. La composición de la reivindicación 1, en donde el óxido, hidróxido y/o sal de metal de transición, está en forma de sólidos particulados.
3. La composición de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el óxido, hidróxido y/o sal de metal de transición, comprende óxido, hidróxido y/o sal de cinc, aluminio, estaño, tungsteno y/o circonio.
- 20    4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el óxido, hidróxido y/o sal de metal de transición comprende óxido de cinc.
5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -50 a +10°C.
- 25    6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los uno o más monómeros mono-etilénicamente insaturados no iónicos comprenden uno o más ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, nitrilos insaturados, monómeros estirénicos, ésteres de vinilo, viniléteres, dienos conjugados, olefinas, monómeros halogenados, monómeros de alilo, organosilanos, o una mezcla de dos o más de los mismos.
- 30    7. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los uno o más monómeros multi-etilénicamente insaturados comprenden metacrilato de alilo, ftalato de dialilo, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, o una mezcla de dos o más de los mismos.
- 35    8. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero deriva de ácido itacónico, estireno, acrilonitrilo y acrilato de 2-etilhexilo.
9. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el polímero deriva de ácido itacónico, ácido acrílico, estireno, acrilonitrilo y acrilato de 2-etilhexilo.
- 40    10. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el polímero deriva del ácido itacónico, acrilamida, estireno, y acrilato de n-butilo.
- 45    11. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el polímero deriva de ácido itacónico, ácido acrílico, acrilamida, estireno y acrilato de n-butilo.
12. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero está en forma de productos particulados con un tamaño de partícula medio en el intervalo de 100 a 700 nanómetros.
- 50    13. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero está presente en la composición de revestimiento a una concentración en el intervalo de 10 a 70% en peso.
14. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de revestimiento se aplica a un sustrato y se seca o se cura, conteniendo el revestimiento resultante de 20 a 70% en peso del polímero.
- 55    15. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende adicionalmente uno o más estabilizadores, antiespumantes, antioxidantes, absorbentes de UV, carbodiimidas, activadores, agentes de curado, estabilizadores, colorantes, pigmentos, agentes neutralizadores, modificadores de la reología, plastificantes, agentes de coalescencia, ceras, agentes de deslizamiento y de liberación, agentes antimicrobianos, agentes tensioactivos, metales, agentes de coalescencia, sales, aditivos retardantes de la llama, dispersantes, pigmentos extendedores, agentes humectantes, agentes antiozonización, aditivos fotosensibles, agentes de nivelación, conservantes, agentes de acoplamiento, o una mezcla de dos o más de los mismos.
- 60